

発明の名称

フラットパネルディスプレイ用基板および薄膜EL素子

SUBSTRATE FOR FLAT PANEL DISPLAY AND THIN FILM ELECTROLUMINECENCE
ELEMENT

5 発明の背景

発明の分野

【0001】 本発明は、フラットパネルディスプレイ用基板およびその基板を用いた薄膜EL素子に関する。

関連する背景技術

10 【0002】 EL素子は液晶ディスプレイ（LCD）や時計のバックライトとして実用化されている。

【0003】 EL素子とは、電界の印加によって物質が発光する現象、すなわち、エレクトロルミネセンス（EL）現象を応用した素子である。

15 【0004】 無機物からなる蛍光体を使うEL素子には、粉末蛍光体を有機物やホウロウに

分散させて発光層とし、その上下に電極層を設けた構造を有する分散型EL素子と、薄膜発光体を一對の薄膜絶縁体で挟み、さらにこれを一對の電極層で挟んだ構造の積層体を、電気絶縁性を有する基板上に設けた薄膜EL素子とがある。

20 【0005】 また、それぞれについて、駆動方式により直流電圧駆動型、交流電圧駆動型がある。分散型EL素子は古くから知られており、製造が容易であるという利点があるが、輝度が低く寿命も短いのでその利用は限られていた。一方、薄膜EL素子は、高輝度、長寿命という特性を有することから、近年広く利用されている。

25 【0006】 図2は、従来のEL素子として代表的な2重絶縁型薄膜EL素子の構造を模式的に示す斜視図である。この薄膜EL素子10は、電気絶縁性を有する基板2上に、下部電極層3、下部絶縁体層4、発光層5、上部絶縁体層6お

よび上部電極層 7 がこの順に積層された構造を有するものである。

5 【0007】 基板 2 は透明であり、液晶ディスプレイや PDP 等に用いられている青板ガラスなどから構成される。下部電極層 3 は、膜厚 0.2 ~ 1 μm 程度の ITO (Indium Tin Oxide) からなるものである。下部絶縁体層 4 および上部絶縁体層 6 は、スパッタリングや蒸着等により形成された厚さ 0.1 ~ 1 μm 程度の薄膜であり、通常、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Al_3N_4 、 BaTiO_3 などから構成される。

10 【0008】 発光層 5 は、膜厚 0.2 ~ 1 μm 程度である。上部電極層 7 は、Al 等の金属から構成される。下部電極層 3 および上部電極層 7 は、一方が行電極、他方が列電極となるようにいずれもストライプ状にパターンニングされており、互いに直交するように配置されている。これらの行電極と列電極との交差部が画素を構成し、このようなマトリックス電極により特定の画素に選択的に交流電圧またはパルス電圧を印加することにより発光体を発光させ、その発光が基板 2 側から取り出される。

15 【0009】 この薄膜 EL 素子 10 において、下部絶縁体層 4 および上部絶縁体層 6 は発光層 5 内を流れる電流を制限する機能を有し、薄膜 EL 素子の絶縁破壊を抑えることが可能であり、安定な発光特性が得られるように作用する。このような機能により、かかる構造の薄膜 EL 素子 10 は商業的にも広く実用化されている。

20 【0010】 発光層 5 を構成する蛍光体材料としては、黄橙色発光を示す Mn を添加した ZnS が、成膜のしやすさ、発光特性の観点から主に用いられてきた。カラーディスプレイを作製するには、赤色、緑色、および青色の 3 原色に発光する発光体材料の採用が不可欠である。

25 【0011】 これらの材料としては、青色発光の Ce が添加された SrS や Tm が添加された ZnS、赤色発光の Sm が添加された ZnS や Eu が添加された CaS、緑色発光の Tb が添加された ZnS や Ce が添加された CaS などが知

られている。

【0012】 また、月刊ディスプレイ'98年4月号「最近のディスプレイの技術動向」田中省作p1~10には、赤色発光を得るための材料として、ZnS、Mn/CdSSeなど、緑色発光を得るための材料として、ZnS:TbOF、ZnS:Tbなど、青色発光を得るための材料として、SrS:Cr、(SrS:Ce/ZnS)_n、CaGa₂S₄:Ce、SrGa₂S₄:Ceなどが開示されている。また、白色発光を得るための材料として、SrS:Ce/ZnS:Mnなどが開示されている。

【0013】 さらに、薄膜EL素子10の青色発光層として上記材料のうちSrS:Ceを用いることがIDW(International Display Workshop)'97 X Wu "Multicolor Thin-Film Ceramic Hybrid EL Displays" p593 to 596に開示されている。さらに、この文献にはSrS:Ceの発光層を形成する場合には、H₂S雰囲気下、エレクトロンビーム蒸着法により形成すると、高純度の発光層を得ることが可能であることが開示されている。

【0014】 しかし、このような薄膜EL素子10には、解決すべき構造上の問題が未だ残存していた。すなわち、下部絶縁体層4が薄膜であるため、大面積のディスプレイとしたとき、下部電極層3のパターンエッジの段差部や、製造工程で発生するゴミ等による下部絶縁体層4の欠陥を皆無にすることが難しく、局所的な絶縁耐圧の低下により発光層5の破壊が生じるといった問題があった。

【0015】 かかる問題はディスプレイデバイスとして致命的であるため、薄膜EL素子は、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイと比較して、大面積のディスプレイとして広く実用化するためには大きな障害を抱えていた。

【0016】 このような薄膜の絶縁体層に欠陥が生じやすいという問題を解決するため、特公平7-44072号公報には、基板2として電気絶縁性のセラミック基板を用い、下部絶縁体層4として薄膜絶縁体層の代わりに厚膜誘電体層を用いたEL素子が開示されている。この文献に開示されているEL素子は、従来

の薄膜EL素子の構造とは異なり、発光体層5の発光を基板2とは反対側から取り出すため、上部電極層7が透明電極層となっている。

5 【0017】 厚膜誘電体層は数十～数百 μm と薄膜絶縁体層の数百～数千倍の厚さに形成される。そのため、下部電極層3の段差や製造工程のゴミ等によって形成されるピンホールに起因する絶縁破壊が非常に少なく、高い信頼性と製造時の高い歩留まりが得られるという利点を有している。

10 【0018】 ところで、このような厚膜誘電体層を用いることにより、発光層5に印加される実効電圧が降下する問題を生じるが、例えば前記特公平7-44072号公報では、鉛を含む複合ペロブスカイト高誘電率材料から厚膜誘電体層を構成することにより、この問題を改善している。

15 【0019】 上述したように、高誘電率の厚膜誘電体層を用いることにより、下部電極層のパターンエッジの段差部や、製造工程で発生するゴミ等による薄膜絶縁体層の欠陥を回避し、局所的な絶縁耐圧の低下により発光層の破壊が生じてしまうといった問題を解決することができる。

20 【0020】 しかし、厚膜誘電体層を形成する際には、スクリーン印刷やグリーンシート法等を用いて誘電体グリーンを基板上に塗布もしくは積層し、700℃から800℃以上の高温で焼成する工程が必要とされる。このため基板に用いる材料は、この温度で十分な機械的耐熱性を有すると共に、形成される厚膜誘電体層と熱膨張率が一致していることが必要であり、また、厚膜誘電体材料に対する反応性が低いことも要求される。このため、従来、基板としては、主にアルミナセラミックス基板が使用されてきた。

発明の概要

25 【0021】 ところが、アルミナセラミックス基板は、その製造プロセス上、焼成に1400℃から1600℃以上の高温を要するため、高コストであり、また、大面積で平坦な基板を作製することが困難である。特に数十 cm^2 平方以上の大

面積の基板を作製しようとすると、「そり」や「うねり」のない平坦な基板を作製することが著しく困難である。また、基板の平坦性を改善するために機械的研磨を行うことも考えられるが、アルミナは機械的に非常に堅いため、機械的研磨による平坦化が非常に難しく高コストになる。

5 【0022】 また、大型の基板として、プラズマ・ディスプレイ・パネル（PDP）基板用に開発された高歪み点ガラスも存在するが、これらの高歪み点ガラスも耐熱性の上限が600～620℃程度であり、これ以上の温度の熱プロセスを施すと著しい熱変形を引き起こすため、厚膜誘電体層を有する薄膜EL素子に使用することは困難であった。

10 【0023】 これらの問題のため、従来、5インチ以上の大面積のELディスプレイを低コストで作製することは困難であった。

15 【0024】 そこで、本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、耐熱性が高く、熱膨張率が厚膜誘電体層と近似し、鉛を含有する厚膜誘電体層との高温での反応性が十分に低く、かつ大面積化が可能なフラットパネルディスプレイ用基板、およびこれを用いた薄膜EL素子を提供することを目的とする。

20 【0025】 上記課題を解決するための本発明によるフラットパネルディスプレイ用基板は、アルカリ土類酸化物を含有しており、酸化ケイ素の含有割合が15～50質量%であり、且つ、酸化ホウ素の含有割合が2質量%未満であるガラス粉末と、金属及び／又は半金属の酸化物から成るフィラーと、を含有する成形体の焼成により形成されており、該成形体における該ガラス粉末と該フィラーとの合計量に対する該フィラーの含有割合が10～30体積%であり、25～70℃までの間の平均線膨張率が7～9.5ppm/℃であり、且つ、結晶相を含む焼結体から成るものである。

25 【0026】 なお、ガラス粉末は、酸化ホウ素を実質的に含有しないこと、つまり酸化ホウ素の含有割合が0質量%であることが望ましい。

 【0027】 また、ガラス粉末は、アルカリ土類酸化物の含有割合が35～5

5 質量%のものであると好ましい。

【0028】 さらに、ガラス粉末は、実質的にアルカリ金属酸化物およびリン酸化物を含有しないことが望ましく、含まれる場合には、アルカリ金属酸化物の含有割合が1質量%以下であり、且つ、リン酸化物の含有割合が1質量%以下の
5 ものであると好ましい。

~~【0029】~~ またさらに、ガラス粉末は、必須成分として、酸化ケイ素を25
～50質量%の含有割合で含んでおり、酸化アルミニウムを5～15質量%の含有割合で含んでおり、且つ、酸化チタン及び／又は酸化ジルコニウムを5～30
10 質量%の含有割合で含んでおり、任意成分として、酸化バリウムを45質量%以下の含有割合で含んでおり、酸化ストロンチウムを45質量%以下の含有割合で含んでおり、酸化カルシウムを15質量%以下の含有割合で含んでおり、且つ、酸化マグネシウムを15質量%以下の含有割合で含むものであるとより好ましい。

【0030】 なお、任意成分である酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、および酸化マグネシウムはガラス粉末中に存在することが望ましい。

15 【0031】 さらにまた、フィラーが、アルミナ、フォスフェイト、およびジルコニアのうち少なくともいずれか一種を含有するものであると好適である。

【0032】 具体的には、本発明によるフラットパネルディスプレイ基板は、薄膜EL素子又はプラズマディスプレイパネルに用いられるものであると有用である。

20 【0033】 また、本発明による薄膜EL素子は、本発明によるフラットパネルディスプレイ用基板の一側に、下部電極層、絶縁体層、発光層、および上部電極層が形成されて成るものである。

【0034】 さらに、絶縁体層が鉛および／またはビスマス含有するものであると好ましい。

25 【0035】 これらを換言すれば、本発明は下記(1)～(8)に記載の通り表現できる。

【0036】 (1) ガラス粉末と、金属および／または半金属の酸化物からなるフィラーとを含有する成形体を焼成することにより得られ、25℃から700℃までの間の平均線膨張率が7～9.5ppmである焼結体からなり、前記ガラス粉末は、アルカリ土類酸化物を含有し、酸化ケイ素の含有量が15～50質量%、酸化ホウ素の含有量が0質量%以上2質量%未満であって、焼成時に単独またはフィラーと反応することにより結晶相を生成するものであり、前記成形体中において、ガラス粉末とフィラーとの合計に対するフィラーの比率が10～30体積%であるフラットパネルディスプレイ用基板。

【0037】 (2) 前記ガラス粉末は、アルカリ土類酸化物の含有量が35～55質量%である上記(1)のフラットパネルディスプレイ用基板。

【0038】 (3) 前記ガラス粉末は、アルカリ金属酸化物の含有量が0～1質量%、リン酸化物の含有量が0～1質量%である上記(1)または(2)のフラットパネルディスプレイ用基板。

【0039】 (4) 前記ガラス粉末は、

【0040】 酸化ケイ素：25～50質量%、

【0041】 酸化バリウム：0～45質量%、

【0042】 酸化ストロンチウム：0～45質量%、

【0043】 酸化カルシウム：0～15質量%、

【0044】 酸化マグネシウム：0～15質量%、

【0045】 酸化アルミニウム：5～15質量%、

【0046】 酸化チタンおよび／または酸化ジルコニウム：5～30質量%、を含有する上記(1)～(3)のいずれかのフラットパネルディスプレイ用基板。

【0047】 (5) 前記フィラーが、アルミナ、フォスフェイトおよびジルコニアから選択される少なくとも1種の酸化物を含有する上記(1)～(4)のいずれかのフラットパネルディスプレイ用基板。

【0048】 (6) 薄膜EL素子またはプラズマディスプレイパネルに用い

られる上記(1)～(5)のいずれかのフラットパネルディスプレイ用基板。

【0049】 (7) 電気絶縁性を有する基板上に、下部電極層、絶縁体層、
発光層および上部電極層を有する薄膜EL素子であって、

5 【0050】 前記基板が、上記(1)～(5)のいずれかのフラットパネルデ
ィスプレイ用基板である薄膜EL素子。

~~【0051】 (8) 前記絶縁体層が鉛および/またはビスマスを含有する上~~
記(7)の薄膜EL素子。

図面の簡単な説明

10 【0052】 図1は、本発明による薄膜EL素子の好適な一実施形態を示す模
式断面図である。

【0053】 図2は、従来のEL素子として代表的な2重絶縁型薄膜EL素子
の構造を模式的に示す斜視図である。

【0054】 図3は、高温荷重曲げ試験における基板温度と基板変形量との関
係を示すグラフである。

15 好適な実施形態の説明

【0055】 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、図示の
便宜上、図面の寸法比率は図示の値に限定されず、また説明のものと必ずしも一
致しない。さらに、上下左右等の位置関係については、特に明示しない限り、図
面における位置関係に基づくものとする。

20 【0056】 図1は、本発明による薄膜EL素子の好適な一実施形態を示す模
式断面図である。薄膜EL素子100は、電気絶縁性を有する基板2上に、下部
電極層3、下部絶縁体層4、発光層5、上部絶縁体層6および上部電極層7がこ
の順に形成されたものである。下部絶縁体層4は、厚膜誘電体層41、表面平坦
化層42および薄膜絶縁体層43が積層されたものである。

25 【0057】 また、下部電極層3および上部電極層7は前述した図2に示す薄
膜EL素子10と同様にストライプ状にパターンニングされており、上述したのと

同様に駆動される。

【0058】 さらに、薄膜EL素子100には、外気、特に湿度による発光層5の劣化を防止すべく、パネル前面保護ガラス8および封止材9が設けられており、これにより、発光層5が気密封止される。

5 【0059】 またさらに、下部電極層3は、取り出し部31へと延長されており、例えば異方性導電樹脂層11を介してフレキシブルプリント基板12に電気的に接続され、さらに、図示しない外部の駆動回路へと電気的に接続されている。

10 【0060】 なお、図1において、薄膜EL素子100は、発光層5が単層からなるものであるが、発光層5は、例えば膜厚方向に発光層が複数積層されてなっているように、或いは、種類の異なる発光層（画素）が平面的にマトリクス状に配置された構造を有しているようによい。

【0061】 以下、本発明による薄膜EL素子100の各部の構成について詳述する。

（基板2）

15 【0062】 本発明者らは、上述した従来技術の問題点に鑑みて、図1に示す薄膜EL素子100に備わる基板2には、以下に示すような諸特性が必要であると考えた。

20 【0063】 （i） 下部絶縁体層4の少なくとも一部を厚膜誘電体層から構成するために、少なくとも700℃以上、好ましくは800℃以上、より好ましくはアルミナ基板と同等の850℃以上の熱プロセスで変形を起こさない耐熱性をもつこと。

25 【0064】 （ii） 厚膜誘電体層の焼結開始温度が少なくとも700℃以上であるため、厚膜誘電体層焼成時の降温過程における熱膨張率のマッチングを考慮して、室温から少なくとも700℃までの範囲の平均線膨張率が7ppm/℃以上であること。

【0065】 （iii） パネル前面保護ガラス8として安価なソーダライムガラ

スを使用可能とするため、基板の線膨張率がソーダライムガラスのそれ（約8～9 ppm/℃）と近似していること、好ましくは9.5 ppm/℃以下であること。

5 【0066】 (iv) EL素子の発光層の発光特性および誘電体層の耐圧特性に悪影響を及ぼす成分を含まないこと。

~~【0067】 (v) EL素子の場合、誘電体層は、高誘電率かつ高耐圧の材~~
料で構成することが望ましく、このような高誘電率厚膜材料としては、後ほどさらに詳細に説明するが、特に鉛を含む酸化物誘電体材料が、低温で容易に焼成でき、かつ高誘電率を得やすいため好ましく用いられる。しかし、鉛を含む酸化物誘電体材料は、低温でも他の酸化物と反応しやすいという問題がある。そのため、
10 基板は、鉛系誘電体との反応性が高い成分を含まないか、このような成分の含有量が十分に低いことが必要である。さらに、基板は、ZnS等を主成分とする発光層5に対し悪影響を与える成分（たとえばアルカリ金属やリン）を含まないか、かかる成分の含有量が十分に低いことが必要である。

15 【0068】 (vi) 良好な研磨加工性を持つこと。この特性は、フラットパネルディスプレイ用基板として重要な表面平坦性を低コストで得るために重要である。また、基板が気孔等のポアを含むとディスプレイの表示欠陥になるため、基板は緻密な焼結体であることが必要である。

20 【0069】 (vii) フラットパネルディスプレイ用基板として十分な機械的強度を持つこと。

【0070】 これらの特性を実現するために、発明者らは、耐熱性が良好で線膨張率が大きく、組成の自由度が大きいガラスセラミックス材料を中心に詳細な検討を行った結果、アルカリ土類酸化物を含有するガラス粉末と、金属および／または半金属の酸化物からなるフィラーとを含み、ガラス粉末とフィラーとの合
25 計に対するフィラーの比率が10～30体積%である成形体を焼成して得られた焼結体であって、25℃から700℃までの間の平均線膨張率が7～9.5 ppm

m/°Cであるガラスセラミックス焼結体が、薄膜EL素子100の基板2として最適であることを見出した。

【0071】 なお、25°Cから700°Cまでの間の平均線膨張率 β は、測定対象サンプルの長さを、25°Cにおいて L_{25} 、700°Cにおいて L_{700} としたとき、

5 【0072】
$$\beta = \{(L_{700} - L_{25}) / (700 - 25)\} / L_{25}$$

で表される関係により算出される値である。

【0073】 上述の成形体に含まれるガラス粉末は、焼成の際に、単独で、またはフィラーと反応して、結晶相を生成する。したがって、本発明による基板2は、結晶化ガラスを含有するガラスセラミックス焼結体基板とされる。

10 【0074】 フィラーとしては、耐熱性が高く、単体での線膨張率が基板2の線膨張率に近く、機械的強度に優れ、かつ前述した鉛系誘電体材料との反応性が低く、低コストで容易に入手可能であるものが好適である。

15 【0075】 このようなフィラーとしては、酸化物、特に、アルミナ、フォルステライトおよびジルコニアから選択される少なくとも1種の酸化物を含むものが好ましく、特に、フィラー中におけるアルミナ、フォルステライトおよびジルコニアの合計含有割合が70~100体積%であることが好ましい。ここでジルコニアとしては、 ZrO_2 に Y_2O_3 等の安定化剤を添加した安定化ジルコニアがより好ましい。

20 【0076】 なお、このようなフィラーは、市販のものを用いることができる。また、フィラーの形状は特に限定されず、たとえば球状、不定形、ウィスカー状、粉砕粉等のいずれであってもよい。さらに、フィラーの平均粒径も特に限定されないが、本発明には平均粒径0.5~5 μm 程度のものが好ましい。

25 【0077】 フィラーの主要な効果としては、ガラスセラミックス焼結体基板の耐熱性、および機械的強度を向上させること、また、基板の鉛系誘電体材料との反応性を減少させることが挙げられる。したがって、フィラー量が過度に少ないと、この効果が過小となる傾向にある。具体的には、ガラス粉末とフィラーと

の合計量に対するフィラーの含有割合が10体積%未満であると、高温での機械的強度が顕著に低下する傾向にある。こうなると、EL素子を形成する際に、800℃弱程度の後工程熱プロセスで熱変形が発生しやすくなるため好ましくない。

5 【0078】 また、上述したようなフィラーの効果はその量を増やすことで向上させることが可能であるが、ガラス成分と比較して機械的に堅いフィラー成分が過多となると研磨加工性が悪化して機械加工時のコストの増大を招くので、好ましくない。

10 【0079】 さらに、フィラー量が過多となる（ガラス成分が過小となる）と、ガラスセラミックス形成時（焼結時）に流動成分が不足し、焼結体の密度が十分に高められなかったり、焼結体中のポアが増えてしまったりする。また、ガラス成分は焼結体表面を平坦化する効果があるので、フィラー量が過度に多いと焼結体表面の粗度が増大してしまい、その結果、研磨加工工程において工数増加およびコスト増大を招く傾向にある。

15 【0080】 このような焼結体の密度減少やポア量の増大、または焼結体表面の粗度増大が生じると、基板2の表面平坦性が悪化してしまう。また、たとえ研磨加工により焼結体表面を平坦化したとしても、研磨加工によって焼結体表面に内部のポアが露出するため、基板表面に凹み欠陥が生じてしまう。

20 【0081】 例えば、薄膜EL素子100の場合、基板2上に形成される下部絶縁体層4の厚さは高々20～30 μ m程度であるため、基板2上に凹み欠陥が多いと、下部絶縁体層4の耐圧不良といった致命的欠陥に繋がり、好ましくない。

【0082】 本発明者らの研究によれば、このポアの密度を許容範囲内に納め、また、研磨加工性を十分に高めるには、ガラス粉末とフィラーとの合計量に対するフィラーの含有割合が30体積%以下、好ましくは25体積%以下、より好ましくは20体積%以下であると有効であることが判明した。

25 【0083】 なお、本明細書におけるフィラーの含有割合（体積比）は、ガラス粉末およびフィラーのそれぞれについて、質量と真密度とから体積を算出し、

これらの体積から求めた値である。例えば、ガラス粉末の体積は、質量を M_g 、真密度を ρ_g とすると、 M_g/ρ_g であり、フィラーの体積も同様にして求められる。

【0084】 ここで、ガラス粉末は、酸化ホウ素を実質的に含有しないことが望ましい。酸化ホウ素の含有量は、 B_2O_3 換算で好ましくは0質量%以上2質量%未満、より好ましくは0～1質量%である。

【0085】 また、ガラス粉末は、アルカリ金属酸化物およびリン酸化物も実質的に含有しないことが望ましい。アルカリ金属酸化物の含有量は、アルカリ金属を M^I で表したとき、 M^I_2O 換算で好ましくは0～1質量%、より好ましくは0～0.5質量%である。リン酸化物の含有量は、 P_2O_5 換算で好ましくは0～1質量%、より好ましくは0～0.5質量%である。

【0086】 なお、酸化ホウ素、アルカリ金属酸化物およびリン酸化物がガラス粉末に含まれないことが最も望ましいが、意図的に添加しなくとも、通常、不可避的不純物として微量含まれる傾向にある。

【0087】 アルカリ成分は、発光層5中に拡散すると可動イオンとなり、発光特性、特に寿命特性に著しい悪影響を及ぼすために好ましくない。また、アルカリ成分およびリン成分は、下部絶縁体層4に拡散することにより、下部絶縁体層4の耐圧寿命特性を劣化させる。よって、ガラス粉末には、これらの成分が実質的に含まれないことが望ましい。

【0088】 また、ホウ素成分は、酸化鉛と600℃以下の非常に低融点の液相を形成するため、下部絶縁体層4に鉛系誘電体材料を用いた場合、基板2と下部絶縁体層4との反応性が著しく増大してしまい、異常焼結、誘電率異常等の問題を引き起こしやすくなる。こうなると、薄膜EL素子の発光特性に著しい悪影響をおよぼすおそれがある。

【0089】 酸化ケイ素はガラス中のネットワークフォーマーとして必要な成分であるため、その含有量が過度に少ないとガラスの流動性が減少してガラスセラミックス焼結体の密度が低下してしまう傾向にある。しかし、酸化ケイ素もホ

ウ素と同じく酸化鉛と700℃弱で低融点の液相を形成するため、下部絶縁体層4に鉛系誘電体材料を用いた場合において、基板2中の酸化ケイ素含有量が過度に多いと、基板2と下部絶縁体層4との反応性が著しく増大する傾向にある。

5 【0090】 さらに、酸化ケイ素は酸化鉛と $PbSiO_4$ などの低誘電率化合物を形成しやすいため、異常焼結、誘電率の異常減少などの問題が引き起こされ、薄膜EL素子100の発光特性に著しい悪影響をおよぼすおそれがある。またさ

らに、酸化ケイ素が過度に多いとガラスの溶解時の流動特性が悪くなるために緻密な焼結体が得られにくくなり、さらにまた、焼結体の熱膨張率が減少する傾向にある点でも好ましくない。

10 【0091】 また、本発明による基板2は、焼成により結晶化するガラス組成が用いられ、アルカリ土類金属と酸化ケイ素とを含む熱膨張率の大きい複酸化物結晶相が形成されたものである。すなわち、この複酸化物結晶相中に酸化ケイ素が取り込まれた状態となって、酸化ケイ素の安定性が高くなり反応性が減少するので、上記問題の影響が軽減される。

15 【0092】 本発明者らの知見によれば、このような効果を実現し、かつ、鉛系誘電体材料との反応を十分に抑制するためには、ガラス粉末における酸化ケイ素の含有割合が、 SiO_2 として15～50質量%、好ましくは25～50質量%、より好ましくは28～45質量%とされ、かつ、アルカリ土類酸化物の含有割合が、アルカリ土類金属を M^{II} で表したとき、 $M^{II}O$ 換算で好ましくは35～55質量%、より好ましくは35～50質量%であると好適である。

20 【0093】 焼成後において、本発明による基板2中のガラスの結晶化度は、使用したフィラー、成形体の焼成条件および徐冷条件によって異なるので一概には言えないが、結晶化度を高めれば、上記の効果以外にもガラスセラミックス焼結体たる基板2の強度を更に増大できるという利点がある。

25 【0094】 しかし、結晶化度が過度に高いと、ガラスセラミックス焼結体としての基板2の表面粗度が増加すること、過度に堅くなって機械加工性が悪化する

ること、結晶化のための高温での徐冷時間が長くなり製造コスト増大に繋がること、といった問題がある。これらの理由から、基板2中のガラスの結晶化度が、通常20～70%、好ましくは40～60%程度となるように各種条件を設定することが好ましい。そうすれば、十分な機械的強度と共に良好な研磨加工性を発現させることができる。

【0095】 熱膨張率が大きいアルカリ土類結晶化ガラスの結晶相としては、

たとえば $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_8$ 、 $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (セルシアン)、 $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ が挙げられる。

【0096】 このような結晶相を析出する結晶化ガラスの組成としては、具体的には；

【0097】 酸化ケイ素が SiO_2 換算で好ましくは25～50質量%、より好ましくは28～45質量%、

【0098】 酸化バリウムが BaO 換算で好ましくは0～45質量%、より好ましくは10～30質量%、

【0099】 酸化ストロンチウムが SrO 換算で好ましくは0～45質量%、より好ましくは10～30質量%、

【0100】 酸化カルシウムが CaO 換算で好ましくは0～15質量%、

【0101】 酸化マグネシウムが MgO 換算で好ましくは0～15質量%、

【0102】 酸化アルミニウムが Al_2O_3 換算で好ましくは5～15質量%、

【0103】 酸化チタンおよび／または酸化ジルコニウムがそれぞれ TiO_2 換算および／または ZrO_2 換算で合計して好ましくは5～30質量%、含有されるものが望ましい。

【0104】 上記組成中、酸化バリウムおよび酸化ストロンチウムは、熱膨張率が大きいアルカリ土類ガラスを形成する上での重要成分である。これらの成分が含まれなかったり、それらの含有量が過度に少なかったりすると、焼成によりガラスセラミックス焼結体を作製する際に、熱膨張率の大きな複酸化物結晶相の

生成量が不都合な程に少なくなることがあり、こうなると、焼結体の熱膨張率が低下してしまう傾向にある。

5 【0105】 また、それらの成分の含有割合が上述の範囲を超えると、ガラス粉末の母体となるガラスを作製する際（ガラス化時）に不必要にガラスの結晶化が生じやすくなる点、および、ガラス粉末とフィラーとを焼結する際（焼結体作製時）にガラス成分が過度に結晶化しやすくなって緻密な焼結体が得にくくなる点から好ましくない。

 【0106】 酸化バリウムと酸化ストロンチウムはいずれか一方のみを含有してもよいが、両者を併用することがより好ましい。

10 【0107】 酸化バリウムは、ガラス化時において、ガラス化領域の拡大とガラスの低粘度化とに効果があるため、ガラス粉末に含まれることが好ましい。すなわち、酸化バリウムを酸化ストロンチウムと併用することにより、酸化ストロンチウムを単独で用いる場合と比較してガラス化時の粘度が下がるので、ガラスの均質溶解性を改善することができる。また、焼結体作製の際にも、ガラス粉末
15 が溶解したときの粘度が低くなるので、緻密な焼結体を得やすくなる。

 【0108】 ただし、酸化バリウムを単独で用いると、ガラス成分の結晶化が過度に進みやすくなり、その結果、ガラス化時および焼結体作製時の最適条件範囲が狭くなる傾向にある。

20 【0109】 これに対し、酸化ストロンチウムが含まれていれば、ガラス成分の結晶化が過度に進むことを抑制できる。よって、本発明では、酸化バリウムと酸化ストロンチウムとを、それぞれ前述した含有割合の範囲となるように併用することが好ましい。そうすることにより、各成分を単独で用いる場合と比較して、ガラス化時および焼結体作製時のガラス粘度、結晶化、焼結性などの特性の制御性が向上され、焼結体作製時の生産性を高めることが可能となる。

25 【0110】 酸化カルシウムは、ガラス化時の溶解を促進させるため、ガラス粉末に含まれることが好ましい。ただし、酸化カルシウムが過度に多いと、熱膨

張率が小さいアノーサイト結晶相が析出しやすくなるため、好ましくない。

【0111】 酸化マグネシウムは、酸化カルシウムとほぼ同様の効果を示すほか、ガラス化時の粘度を下げて失透を防ぐ効果を奏する。ただし、多量に含まれると熱膨張率が小さくなる傾向にある。

5 【0112】 アルカリ土類酸化物の合計含有割合、すなわち、BaO、SrO、CaOおよびMgOの合計含有割合の好ましい値は、前述したようにM^{II}O換算

で好ましくは35～55質量%、より好ましくは35～50質量%とされる。このアルカリ土類酸化物の合計含有割合が35質量%未満であると、ガラス化時の溶解性が悪化し、かつ、ガラス相の熱膨張率が小さくなる傾向にあるため、ガラスセラミックス焼結体たる基板2の熱膨張率が小さくなる。

10 【0113】 一方、アルカリ土類酸化物の合計含有割合が55質量%を超えると、ガラス相の歪み点が低下し、これによりガラスセラミックス焼結体たる基板2の耐熱性が低下する傾向にあること、および結晶化ガラス相を構成する他の成分が不足して結晶化ガラスの結晶性が低下する傾向にあるため、好ましくない。

15 【0114】 酸化アルミニウムは、焼成時の結晶化特性を好適に制御するため、およびセルシアンなどの結晶相の構成成分として含まれるものである。ガラス粉末における酸化アルミニウムの含有割合が5質量%未満であると、これらの効果が不十分となる傾向にあり、その含有割合が15質量%を超えると、ガラス相の流動性が過度に低下してガラスセラミックス焼結体たる基板2の密度が低下する傾向にあるため、好ましくない。

20 【0115】 酸化チタンは核形成剤として機能し、焼結時の結晶化特性の制御のため、およびアルカリ土類ガラス結晶相の構成成分として含有されるものである。また、酸化チタンの一部または全部を酸化ジルコニウムで置き換えても同様の効果が得られる。

25 【0116】 ただし、酸化チタンは安価であり、また、核生成剤としての特性に優れることから、酸化チタンと酸化ジルコニウムとの合計量に対する酸化チタ

ンの含有割合（比率）は、50～100モル%であることが好ましい。

【0117】 また、ガラス粉末における酸化チタンと酸化ジルコニウムとの合計含有割合が上述した下限値（5質量%）未満であると、上記効果が十分に得られない傾向にあり、その合計含有割合が上述した上限値（30質量%）を超えると、ガラス相の流動性が低下してガラスセラミックス焼結体たる基板2の密度が不都合な程に小さくなるため、好ましくない。

【0118】 ガラスセラミックス基板である本発明の基板2の製造には、公知の方法を用いることができる。たとえば、上記組成のガラス粉末およびフィラーからなる原料粉末に適当な有機バインダーを混合して粉末化し、プレス成形法により成形体を作製し、これを焼成する方法が利用できる。

【0119】 また、たとえば、前記原料粉末に適当な有機バインダー、可塑剤、溶剤を添加混合してスラリー化した後、ドクターブレード法やカレンダーロール法等でグリーンシート（成形体）とし、これをプレス積層した後、焼成するか、単独で焼成する方法が利用できる。

【0120】 プレス成形法を用いれば、一辺が1m程度の矩形のプレス成形体を容易に形成することができる。また、グリーンシート法を用いれば、極めて低コストで1m弱の幅を有する均一なグリーンシートを容易に形成することができる。

【0121】 成形体の焼成は、通常のベルト炉やローラーハースキルン、バッチ炉等を用い、アルミナやジルコニア等公知の耐熱性セッター上に成形体を設置して、空気中などの酸化雰囲気中で1000℃以上、かつ、1200℃から1300℃以下の温度で焼成すればよく、焼成時間は焼成する基板サイズによっても異なるが、通常1～10時間程度とすればよい。

【0122】 このように本発明による基板2は、せいぜい1200℃から1300℃以下の低温焼成によって形成されるので、アルミナセラミックス基板の焼成に必要とされる1400℃から1600℃以上の高温焼成を行うための高価な

焼成炉を必要としないため、焼成コストを大幅に低減できる。

【0123】 ガラスセラミックス基板を焼成した後、結晶化ガラス成分を結晶化させるために徐冷工程を実施する。徐冷条件は、目的とする結晶化ガラスの結晶化度に応じて異なるものの、通常、900～1200℃程度で、かつ1～24時間程度行えばよい。

【0124】 ただし、結晶化は、焼成時に炉の降温プロファイルを適切に設定することにより焼成と同時に行うこともできる。すなわち、焼成工程と独立した徐冷工程を設けず、焼成時間を長くしたり、あるいは焼成工程における降温過程において徐冷したりすることにより、結晶化を促進させることができる。

【0125】 さらに、結晶化を行った後、必要に応じて研磨加工により表面性の改善を行う。この際、本発明による基板2は研磨加工性が良好であるため、その表面の平坦性を低コストで改善することが可能となる。よって、大面積の基板2を低コストでかつ生産性よく製造することが可能である。

(下部電極層3)

【0126】 下部電極層3の構成材料は、高い導電性が得られ、かつ厚膜誘電体層41形成時の高温酸化性雰囲気によってダメージを受けず、さらに、下部絶縁体4や発光層5と反応性が低い材料が好ましい。

【0127】 このような材料としては、Au、Pt、Pd、Ir、Ag等の貴金属や、Au-Pd、Au-Pt、Ag-Pd、Ag-Pt等の貴金属合金や、Ag-Pd-Cu等の貴金属を主成分とし非金属元素を添加した合金が挙げられる。これらは、厚膜誘電体層41焼成時の酸化雰囲気に対する耐酸化性に優れるため好ましい。

【0128】 また、Ni、Cu等の卑金属を用い、厚膜誘電体層41を焼成するときの酸素分圧をこれらの非金属が酸化されない範囲に調整するようにしてもよい。

【0129】 下部電極層3の膜厚は、その比抵抗から考えて好ましくは0.3

～1 μm程度とされる。

【0130】 下部電極層3の形成方法は特に限定されず、例えばスパッタリング法、蒸着法

5 めっき法、有機金属ペースト（レジネート金属ペースト）を用いた印刷法等の公知の技術を用いることができる。

【0131】 また、下部電極層3は、単純マトリクスタイプの場合、多数の線

10 状電極からなるストライプ状パターンとされる。その場合、各電極の幅が1画素の幅となり、隣り合う2本の電極間のスペースは非発光領域となるため、電極間スペースを極力小さくすることが好ましい。具体的には、目的とするディスプレイの解像度にもよるが、例えば電極幅200～500 μm、スペース幅20～50 μm程度とされる。

（厚膜誘電体層41）

15 【0132】 下部絶縁体層4は、高誘電率でかつ高耐圧であることが必要とされる。これにより、高輝度かつ低電圧駆動が可能なEL素子の実現できる。下部絶縁体層4の大部分を厚膜誘電体層41から構成することにより、薄膜誘電体層を用いた場合に比して100倍以上の高誘電率を達成できる。

20 【0133】 ここで、「厚膜誘電体層」とは、いわゆる厚膜法により形成される誘電体層、すなわち、粉末状の絶縁体材料を焼成して形成されるセラミック層を示す。厚膜誘電体層41は、例えば、下部電極層3が形成された基板2上に、粉末状の絶縁体材料、バインダーおよび溶媒を混合した絶縁体ペーストを印刷して焼成することにより形成される。また、絶縁体ペーストをキャスト成膜することによりグリーンシートを形成し、これを下部電極層3が形成された基板2上に積層して焼成することによっても形成できる。

25 【0134】 厚膜誘電体層41の構成材料は特に限定されないが、例えば、 BaTiO_3 、 $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})\text{TiO}_3$ 、 PbTiO_3 、PZT等のペロブスカイト構造を持った（強）誘電体材料や、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})$

O_3 等に代表される複合ペロブスカイトリラクサー型強誘電体材料、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 等に代表されるビスマス層状化合物、 $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 PbNb_2O_6 等に代表されるタングステンブロンズ型強誘電体材料が好ましい。

5 【0135】 なお、PZTとは、 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2$ を示す。これらのなかでも、 BaTiO_3 やPZT等のペロブスカイト構造を持った強誘電体材料が、誘電率が高く焼成が容易なためより好ましい。

10 【0136】 特に、その組成に鉛を含んだ誘電体材料は、酸化鉛の融点が 888°C と低く、かつ酸化鉛と他の酸化物系材料、例えば SiO_2 や CuO 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 などとの間で 600°C から 800°C 程度の低温で液相が形成されるため、適切な焼結助剤を用いることにより低温での焼成が容易となり、しかもきわめて大きな誘電率を発現するため好ましい。

15 【0137】 鉛を含む誘電体材料としては、例えばPZTやPLZT(Laを添加した PbZrO_3 - PbTiO_3 固溶体)などのペロブスカイト構造誘電体材料や、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ などに代表される複合ペロブスカイトリラクサー型強誘電体材料や、 PbNb_2O_6 などに代表されるタングステンブロンズ型強誘電体材料が好ましい。これらは、 800°C 前後の焼成温度で容易に比誘電率1000以上の厚膜誘電体層4を形成することができ、これらのなかでも複合ペロブスカイトリラクサー型強誘電体材料は、10000を超える高誘電率を発現可能であるため、特に好ましい。

20 【0138】 厚膜誘電体層41の膜厚は、電極の段差や製造工程のゴミ等起因して形成されるピンホールを排除するため、少なくとも $10\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上であることが望ましい。ただし、発光しきい電圧の上昇を防ぐためには、厚膜誘電体層41と表面平坦化層42との合計厚さを $100\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

【0139】 ガラスセラミックス基板である本発明の基板2は、通常のガラスからなる基板と異なり鉛成分との反応性が低いため、低温焼結性および高誘電率特性が得られる上述の鉛系誘電体材料を用いることが可能である。よって、本発明による基板2を用いることにより、薄膜EL素子100の特性を大幅に改善することができる。

(表面平坦化層42)

【0140】 表面平坦化層42は、厚膜誘電体層41の表面に形成された凹凸による下部絶縁体層4の表面性悪化を軽減することを目的として設けられるものであり、表面平坦化層42の形成には溶液塗布焼成法を用いることができる。

【0141】 ここで、「溶液塗布焼成法」とは、誘電体材料の前駆体溶液を基板に塗布し、焼成によって誘電体層を形成する方法を指し、例えばゾルゲル法やMOD (Metallo-Organic Decomposition) 法が知られている。

【0142】 「ゾルゲル法」とは、一般には溶媒に溶解せしめた金属アルコキシドに所定量の水を加え、加水分解、重縮合反応させてできるM-O-M結合を持つゾルの前駆体溶液を基板に塗布し、焼成することによって膜を形成する方法である。

【0143】 また、「MOD法」とは、M-O結合を持つカルボン酸の金属塩などを有機溶媒に溶解せしめて前駆体溶液を調製し、それを基板に塗布し焼成することによって膜を形成する方法である。ここで「前駆体溶液」とは、ゾルゲル法、MOD法などの膜形成法において原料化合物が溶媒に溶解して生成する中間化合物を含む溶液を示す。

【0144】 なお、ゾルゲル法とMOD法は完全に別個の方法ではなく、相互に組み合わせて用いられることが一般的である。例えばPZTの膜を形成する際、Pb源として酢酸鉛を用い、Ti、Zr源としてアルコキシドを用いて溶液を調製することが一般的である。

【0145】 また、ゾルゲル法とMOD法の二つの方法を総称してゾルゲル法

と呼ぶ場合もあるが、いずれの場合も前駆体溶液を基板に塗布し、焼成することによって膜を形成することから、本明細書ではこれらを総称して溶液塗布焼成法という。

5 【0146】 さらに、サブミクロンサイズの誘電体粒子と誘電体の前駆体溶液とを混合した溶液も本明細書では前駆体溶液と呼び、その溶液を基板に塗布して焼成する場合も溶液塗布焼成法と称する。

10 【0147】 溶液塗布焼成法は、ゾルゲル法、MOD法いずれの場合も、誘電体を構成する化合物がサブミクロン以下のオーダーで均一に混合されるため、厚膜法のような本質的にセラミックス粉体焼結を用いた手法と比較して、極めて低温で緻密な誘電体を合成することが可能であるという利点を有する。

15 【0148】 溶液塗布焼成法を用いると、前駆体溶液を塗布し焼成する工程を経るので、下地の凹み部には厚く凸部には薄く膜が形成され、その結果、この膜の表面に下地表面の凹凸や段差が反映されず、表面が平坦な膜が形成される。

20 【0149】 したがって、溶液塗布焼成法を用いて表面平坦化層42を形成することにより、厚膜誘電体層41の表面の粗さが下部絶縁体層4の表面形状に反映されなくなり、下部絶縁体層4上に形成される発光層5の均一性を大幅に改善することができる。

25 【0150】 表面平坦化層42の膜厚は、厚膜誘電体層41表面の凹凸を十分に埋めることができるように決定すればよく、通常、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上とすればよい。なお、厚膜誘電体層41表面の凹凸を埋めることを目的とする場合には、表面平坦化層42の膜厚は、通常 $10\mu\text{m}$ を超える必要はない。

30 【0151】 表面平坦化層42の比誘電率は高いほど望ましく、好ましくは100以上、より好ましくは500以上である。このような高誘電率が得られる誘電体材料としては、例えば、 BaTiO_3 、 $(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x})$

5 TiO_3 、 PbTiO_3 、 PZT 、 PLZT 等のペロブスカイト構造を有する（強）誘電体材料や、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ などに代表される複合ペロブスカイトリラクサー型強誘電体材料や、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ などに代表されるビスマス層状化合物、 $(\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 PbNb_2O_6 などに代表されるタングステンブロンズ型強誘電体材料が好ましい。

【0152】 これらのなかでも、その基本組成に酸化鉛を含む、例えば PZT や PLZT 等の鉛系複合ペロブスカイト構造を有する強誘電体材料が、誘電率が高くかつ 700°C 以下の比較的低温での合成が容易であるため好ましい。

10 【0153】 また、焼成時のクラックや剥離の発生を防いで、目的とする厚い表面平坦化層42を一回の塗布および焼成で得るために、塗布液（前駆体溶液）に多価アルコールや極性基を持つ高分子等の有機物成膜助剤を加えてもよい。こうすれば、1回の塗布焼成で厚さ $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 程度の厚膜を形成することができる。

15 【0154】 このような有機物成膜助剤の例としては、例えば1,3-プロパンジオールやネオペンチルグリコールなどのアルカンジオール類や、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのグリコール類が、また、ポリビニルピロリドンやポリビニルアセトアミド、ヒドロキシプロピルセルロースなどの有極性高分子類が挙げられる。

20 【0155】 なお、下部絶縁体層4は、上述した構成に限定されない。たとえば、厚膜誘電体層41の構成材料として、鉛を含まない誘電体材料（ BaTiO_3 等）を使用する場合でも、焼結助剤等の目的で鉛ガラスや $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ 等の低融点複合鉛酸化物を添加してもよい。従来の基板では、基板と鉛酸化物との反応が生じ得るのに対し、本発明による基板2を用いると、このような不都合な反応を避けることができる。

25 【0156】 また、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 等に代表される、ビスマスを含む

誘電体材料を用いる場合も、ビスマスの物性が鉛と近似しており、低温で酸化ケイ素、ホウ素と容易に反応を生じ得るため、本発明の基板2を用いることが有効である。

【0157】 さらに、下部絶縁体層4のうち、薄膜絶縁体層43をのぞく部分をすべて溶液

塗布焼成法で形成したり、下部絶縁体層4全体を気相堆積法、たとえばスパッタ

リング法やCVD法を用いて形成してもよい。この際、下部絶縁体層4形成時の基板温度が600℃以上と高い場合には、本発明の基板2を用いることにより、基板2と下部絶縁体層4との反応を避けることができる。

(薄膜絶縁体層43および上部絶縁体層6)

【0158】 薄膜EL素子100は、発光層5に接してこれを挟むように存在する薄膜絶縁体層43および上部絶縁体層6を必ずしも具備する必要はないものの、以下の観点から備えることが好ましい。

【0159】 つまり、これらの絶縁体層6、43を設けることにより、これらの絶縁体層6、43と発光層5との界面の電子状態を制御しやすくなるので、発光層5への電子注入を安定化、かつ、効率化することができる。

【0160】 また、発光層5が絶縁体層6、43の間に位置するように、すなわち、絶縁体層6、43が発光層5の両側に対称的に設けられことにより、電子状態が発光層5の両界面で対称的とされる。よって、交流駆動時の発光特性の正負対称性を改善することができる。

【0161】 これらの絶縁体層6、43は、絶縁耐圧を担保する機能を有する必要はないため、それらの膜厚は薄くてよく、好ましくは10~1000nm、より好ましくは20~200nm程度とすればよい。

【0162】 これらの絶縁体層6、43の比抵抗は、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度であることが好ましい。また、比較的高い比誘電率を有する物質、具体的には比誘電率が3以上の物質から構成されることが好ましい。

【0163】 このような材料としては、例えば酸化ケイ素 (SiO_2)、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化イットリウム (Y_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2)、シリコンオキシナイトライド (SiON)、アルミナ (Al_2O_3) 等を用いることができる。これらの絶縁体層 6、43 の形成には、スパッタリング法や蒸着法、CVD法を用いることができる。

(発光層 5)

【0164】 発光層 5 を構成する蛍光体材料は特に限定されず、上述した Mn ドープ ZnS などのいずれの蛍光体材料を用いてもよい。また、発光層 5 の膜厚は、特に制限されないものの、過度に厚いと駆動電圧が上昇する傾向にあり、逆に、過度に薄いと発光効率が低下する傾向にある。具体的には、蛍光体材料の種類にもよるが、好ましくは $100 \sim 2000 \text{ nm}$ 程度とされる。

【0165】 発光層 5 を形成するには、一般的な気相堆積法を用いることができる。気相堆積法としては、スパッタリング法や蒸着法などの PVD 法 (物理的気相堆積法) や CVD 法 (化学的気相堆積法) が好ましい。

【0166】 また、前述したように $\text{SrS}:\text{Ce}$ からなる発光層 5 を形成する場合には、 H_2S 雰囲気下、エレクトロンビーム蒸着法により成膜中の基板温度を $500 \sim 600^\circ\text{C}$ に保持して形成すると、高純度の発光層 5 を得ることが可能である。

【0167】 発光層 5 の形成においては、その構成材料を堆積させた後、アニールを施すことが好ましい。アニールは、発光層 5 が露出した状態で行ってもよく、キャップアニールとして、発光層 5 上に上部絶縁体層 6 を形成した後、あるいは更に上部電極層 7 を形成した後に行ってもよい。

【0168】 最適なアニール温度は発光層構成材料によって異なるが、例えば $\text{SrS}:\text{Ce}$ の場合、アニール温度は 500°C 以上、特に 600°C 以上かつ厚膜誘電体層 41 の焼成温度以下とし、処理時間は $10 \sim 600$ 分とすることが好ましい。なお、アニールは Ar 雰囲気中で行うことが好ましい。

【0169】 また、 $\text{SrS}:\text{Ce}$ やバリウムチオアルミネートなどの優れた特性が得られる蛍光体を含む発光層5を形成させるには、真空中または還元中雰囲気下で 500°C 以上といった高温での成膜と、その後の高温アニール工程とが必要となる。

5 【0170】 この場合、従来のガラス基板を用いると、基板と下部絶縁体層4との反応、元素拡散による発光層5への悪影響が避けられないのに対し、本発明の基板2は、基板自体の耐熱性が高く、かつ、前述の如く下部絶縁体層4および発光層5に対する反応性が低い。

10 【0171】 よって、本発明の基板2を用いると、 $\text{SrS}:\text{Ce}$ やバリウムチオアルミネートなどからなる発光層5を形成させるときでも、上記の反応や元素拡散に起因する劣化を抑止でき、優れた特性を有する薄膜EL素子100を実現できる。

(上部電極層7)

15 【0172】 図1に示す薄膜EL素子100では、上部電極層7側から発光が取り出されるため、上部電極層7は透明導電材料から構成される。透明導電材料としては、 In_2O_3 、 SnO_2 およびITOのほか、 $\text{ZnO}-\text{Al}$ 等の酸化物導電性材料等を用いることができる。上部電極層7の形成には、スパッタリング法や蒸着法等の公知の方法を用いることが可能である。また、上部電極層7の膜厚は、通常 $0.2\sim 1\mu\text{m}$ 程度とされる。

20 (薄膜EL素子以外のフラットパネルディスプレイ)

25 【0173】 以上、本発明によるフラットパネルディスプレイ用基板の応用として薄膜EL素子を例にとり説明したが、本発明によるフラットパネルディスプレイ用基板の用途はこれに限られず、その高い耐熱性と平坦性、低コスト性、低アルカリ性を生かし、たとえばプラズマディスプレイパネル(PDP)の背面基板として用いることもできる。

【0174】 PDPでは、前面基板と背面基板とが対向して設けられ、背面基

板には誘電体層が形成され、この誘電体層上に障壁が形成され、両基板と障壁とに囲まれた空間がセルを構成し、セルの内部に蛍光体層が形成された構造が一般的である。

5 【0175】 従来、背面基板にはソーダライムガラスや高歪み点ガラスが用いられているが、これらは高々550～650℃程度の耐熱性を有するにすぎない。そのため、背面基板形成時にガラス特有の熱歪み変形現象が発生し問題となっていた。

10 【0176】 また、そのため、背面基板に形成される障壁や誘電体層の構成材料として鉛系低融点ガラスを用いる必要があった。さらに、障壁は膜厚が200μm以上と極めて厚く多量の鉛ガラスから構成されるため、環境負荷の点からも問題があった。

15 【0177】 これに対し、本発明によるフラットパネルディスプレイ用基板は800℃以上の耐熱性を有するため、本発明によるフラットパネルディスプレイ用基板をPDPの背面基板として用いれば、障壁や誘電体層の構成材料として、鉛系低融点ガラスに比して100℃程度高い融点をもつ亜鉛ホウ素シリカ系などの非鉛低融点ガラスを用いることが可能となる。

20 【0178】 また、本発明によるフラットパネルディスプレイ用基板は、製造工程においてガラス特有の熱歪み変形が生じない。よって、本発明によれば、平坦性が良好で有害物質を含まないプラズマディスプレイを容易にかつ低コストで製造できる。

<実施例>

【0179】 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

(実施例1)

25 【0180】 表1に示すサンプルNo. 1～13の各組成となるようにガラス原料を調合し、白金坩堝にて1500℃で3～10時間溶解し、所定の冷却を行

うことでカレットを作製した。作製されたカレットを湿式粉碎法により $10\mu\text{m}$ 以下の粒径となるように微粉化し、ガラス粉末を作製した。なお、表1のガラス組成における“AEO”は、アルカリ土類酸化物の合計含有割合を示す。

5 【0181】 このガラス粉末に、フィラーとして平均粒径 $1\sim 3\mu\text{m}$ のフォルステライト (Mg_2SiO_4)、アルミナ (Al_2O_3)、安定化ジルコニア (YSZ) の微粉をそれぞれ表1に示す量添加して混合し、有機バインダーを混合した上で
10 プレス法により直径 30mm 、高さ 10mm の円柱状成形体を作製し、これを空気中において $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成してガラスセラミックス焼結体からなる測定用サンプル (No. 1~13) を得た。焼成後、すべてのサンプル (No. 1~13) は結晶化していることが確認された。

(比較例1)

15 【0182】 表1に示すサンプルNo. 14~17の各組成となるようにガラス原料を調合したこと以外は、実施例1と同様にして基板の測定用サンプル (No. 14~17) を得た。また、サンプルNo. 18として96%アルミナセラミックス焼結体からなるものを作製した。

(測定評価1)

【0183】 No. 1~18の各サンプルの線膨張曲線を測定して、 25°C から 700°C までの間の平均線膨張率を求めた。結果を表1に示す。また、各サンプルの線膨張曲線の屈曲点を、耐熱強度として表1に示す。

20 (測定評価2)

【0184】 各測定用サンプルに用いたガラス粉末およびフィラーと、アクリル樹脂からなるバインダー、有機溶媒および可塑剤とを混合してスラリーを調製し、剥離剤を塗布した樹脂シート上に上記スラリーをドクターブレード法により塗布してグリーンシートを作製した。このグリーンシートを複数枚積層して熱圧着した上で、空気中において $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成することにより、平面
25 寸法5インチ×5インチ、厚さ 1.5mm の焼結体基板サンプルを作製した。

【0185】 これらのサンプルを用いて、含水率、抗折強度（3点曲げ強度）、鉛系材料からなる厚膜誘電体層との反応性を評価した。それぞれの結果を表1に併記する。なお、含水率の評価には公知の方法を用いた。

（測定評価3）

- 5 【0186】 鉛系材料からなる厚膜誘電体層と基板との反応性を、以下のよう
にして評価した。まず、基板全面に、市販のAuペーストを焼成後の膜厚が1 μ

mとなるように印刷し、800℃で焼成することにより、下部電極層を形成した。

- 次いで、焼成後の膜厚が20 μ mになるように、スクリーン印刷による厚膜誘電
体ペーストの塗布と乾燥とを繰り返した。この厚膜誘電体ペーストは、ESL社
10 製4.210Cであり、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 系ペロブスカイト誘電体を主体
とし、焼結助剤として過剰の酸化鉛を含有するものである。

- 【0187】 印刷乾燥後、電気炉を用い、十分な空気を供給した雰囲気中にお
いて450℃にて30min脱バインダー焼成を行い、さらに800℃にて30
min本焼成を行って、厚膜誘電体層を形成した。この厚膜誘電体層に金属ステ
ンシルマスクを用いた真空蒸着法により膜厚300nm、直径1mmのドット状
15 Au薄膜を多数形成して、上部電極とした。

【0188】 次いで、LFインピーダンスメーターを用い、周波数100kHz
にて厚膜誘電体層の静電容量を測定し、これから誘電率（ ϵ ）を算出して、そ
の値により厚膜誘電体層と基板との反応性を評価した。結果を表1に示す。

表1

サンプル No.	ガラス組成 (質量%)										基板のフッ素 含有量 (体積%)			平均線 膨張率 (ppm)	3点曲 げ強度 (MPa)	含水 率 (%)	耐熱 強度 (°C)	誘電体 反応性
	CaO	SrO	BaO	MgO	ABO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgSiO ₄	YSZ						
1	6	24	17	-	47	32	10	11	-	20	-	-	7.6	170	0	867	4070	低
2	5	17	15	-	37	28	9	26	-	-	20	-	8.0	173	0	885	4020	低
3	10	25	11	-	46	35	12	7	-	10	10	-	8.3	152	0	868	3970	低
4	12	13	15	-	40	45	5	10	-	20	-	-	7.8	194	0	922	4060	低
5	6	24	17	-	47	32	10	11	-	10	-	-	7.8	150	0	862	3890	低
6	6	24	17	-	47	32	10	11	-	30	-	-	7.4	190	0	875	4020	低
7	6	24	17	-	47	32	10	11	-	-	-	20	7.8	190	0	870	4110	低
8	10	11	25	-	46	35	12	7	-	10	10	-	7.8	170	0	870	4060	低
9	-	30	16	-	46	35	12	7	-	10	10	-	8.0	175	0	870	3870	低
10	2	24	17	4	43	32	10	11	-	20	-	-	7.5	170	0	885	3980	低
11	5	25	25	-	55	30	6	9	-	20	-	-	7.6	170	0	845	3760	低
12	6	-	41	-	47	32	10	11	-	20	-	-	8.5	160	0	840	3820	低
13	6	41	-	-	47	32	10	11	-	20	-	-	8.0	180	0	890	3900	低
14(比較)	6	24	17	-	47	32	10	11	-	5*	-	-	8.0	150	0	860	1880	中
15(比較)	6	24	17	-	47	32	10	11	-	40*	-	-	7.3	210	0.5	880	4250	低
16(比較)	6	23	17	-	46	30	9	10	5*	20	-	-	7.5	175	0	865	280	高
17(比較)	5	15	10	-	30	60*	5	5	-	20	-	-	7.0	160	0.5	940	1220	高
18(比較)	96%アルミナセラミックス												7.8	300	0	-	4120	低

*: 限定範囲外

【0189】 表1より、本発明の基板上に形成した厚膜誘電体層では、アルミナセラミックス基板上に形成した厚膜誘電体層と同等の誘電率が得られた。これに対し、フィラー量の少ないサンプルNo. 14の基板を用いた場合には誘電率が半減し、また、それぞれ酸化ケイ素および酸化ホウ素が多すぎるサンプルNo.

5 16の基板およびNo. 17の基板を用いた場合には、誘電率の著しい低下が認められる。このような誘電率の低下は、基板構成成分と厚膜誘電体層中の酸化鉛との反応によるものと考えられる。

(測定評価4)

10 【0190】 表2に、平面寸法5インチ×5インチ、厚さ1mmの96%アルミナ基板と、本発明による基板の代表例として表1のサンプルNo. 1の基板(ただし、厚さは1mm)とについて、代表的な研磨特性として研磨による重量減少率を示す。研磨は、通常のラップ研磨装置を用い、WA2000番砥粒にて荷重1700Paで行い、両基板を同一時間研磨した後、研磨による重量減少率を求めた。

表 2

	本発明基板 5"×5"×1mm	96%アルミナ基板 5"×5"×1mm
初期重量	63.1g	60.7g
研削重量減少	13.0g	0.87g
重量減少率	20.6%	1.43%
計算研磨厚さ (初期厚み×重量減少率)	206μm	14.3μm
研磨厚み比	14.4	1

15 【0191】 表2より、本発明の基板はアルミナセラミックス基板と比較して重量減少率(研磨速度)が1桁以上高く(速く)、極めて良好な研磨特性を有することが確認された。したがって、本発明による基板は、従来のアルミナ基板に比べ研磨コストを大幅に引き下げることが可能である。なお、サンプルNo. 1以外の本発明によるサンプルについても同様な評価を行ったところ、アルミナセラ

ミックス基板と比較して研磨速度の顕著な向上が認められた。

(測定評価5)

5 【0192】 図3は、高温荷重曲げ試験の結果、すなわち、高温荷重曲げ試験における基板温度と基板変形量との関係を示すグラフである。試験片としては、表1のサンプルNo. 1の基板、96%アルミナ基板、および市販のプラズマディスプレイ用高歪み点ガラス(歪み点585℃)からそれぞれ平面寸法10mm

×120mm、厚さ1mmに切り出したものを用いた。

10 【0193】 これらの試験片の両端を支持した上で、中央部に50gの荷重をかけ、電気炉にて所定温度にて30min熱処理を行い、熱処理後に中央部の変位を測定することにより耐高温荷重曲げ特性を評価した。

【0194】 図3より、本発明の基板は850℃以上という高温まで、耐熱性の良好なアルミナセラミックス基板と同等の耐高温荷重曲げ特性を示しており、表1に示す耐熱強度がほぼ実現していることがわかる。

15 【0195】 これに対し、高歪み点ガラス基板は650℃近傍から著しい変形を示すことが確認された。これより、本発明の基板は、高歪み点ガラス基板よりも200℃以上高い耐熱性を有することが判明した。なお、サンプルNo. 1以外の本発明のサンプルについても同様な評価を行ったところ、耐高温荷重曲げ特性が優れていることが確認された。

(実施例2)

20 【0196】 薄膜絶縁体層43を設けなかったこと以外は、図1に示すのと同等の構成を有する薄膜EL素子を以下の手順で作製した。

25 【0197】 まず、実施例1で作製した各サンプル(基板2)の全面に、スクリーン印刷法により市販のAuペーストを焼成後の膜厚が1μmとなるように印刷し、800℃で焼成した後、フォトリソ法を用いて幅800μm、スペース200μmの多数のストライプ状にパターンニングすることにより、下部電極層3を形成した。

【0198】 次いで、焼成後の膜厚が $30\mu\text{m}$ となるように、スクリーン印刷による厚膜誘電体ペーストの塗布と乾燥とを繰り返した。この厚膜誘電体ペーストは、測定評価3で用いたESL社製4210Cである。印刷乾燥後、ベルト炉を用い、十分な空気を供給した雰囲気中において 800°C で 20min 焼成し、
5 厚膜誘電体層41を形成した。

【0199】 次に、溶液塗布焼成法を用いて表面平坦化層42を形成した。この溶液塗布焼成法では、PZTのゾルゲル液を前駆体溶液として用いた。この前駆体溶液を、厚膜誘電体層41の表面にスピンコーティング法にて塗布し、 700°C で15分間焼成することを繰り返すことにより、膜厚 $2\mu\text{m}$ の表面平坦化層
10 42を形成した。

【0200】 ここで、前駆体溶液は、以下の手順で調製した。まず、 8.49g の酢酸鉛三水和物と 4.17g の1,3-プロパンジオールとを混合して約2時間加熱攪拌し、透明な溶液を得た。また、これとは別に 3.70g のジルコニウム・ノルマルプロポキシド70質量%1-プロパノール溶液と 1.58g のアセチルアセトンとを乾燥窒素雰囲気中で30分間加熱攪拌し、これに 3.14g のチタニウム・ジイソプロポキシド・ビスアセチルアセトネート75質量%2-プロパノール溶液と 2.32g の1,3-プロパンジオールとを加え、さらに2時間加熱攪拌して溶液を調製した。
15

【0201】 この溶液と前記の透明な溶液とを 80°C で混合し、乾燥窒素雰囲気中で2時間加熱攪拌し、褐色透明な溶液を作製した。この溶液を 130°C で数分間保持することにより副生成物を取り除き、さらに3時間加熱攪拌することにより前駆体溶液を得た。前駆体溶液の粘度調整は、n-プロパノールを用いて希釈することで行った。
20

【0202】 次に、基板を 200°C に加熱した状態で、MnをドーブしたZnS蒸着源を用い、ZnS:Mnからなる厚さ $0.7\mu\text{m}$ の発光層5を蒸着法により形成した後、真空中において 500°C で10分間アニールした。
25

【0203】 次に、上部絶縁体層6として Si_3N_4 薄膜を、上部電極層7としてITO薄膜をそれぞれスパッタリング法により順次形成することにより、薄膜EL素子サンプルを得た。上部電極層7は、メタルマスクを成膜時に用いることにより、幅1mmのライン状電極が並ぶストライプ状にパターンニングした。

5 【0204】 これらのサンプルについて、下部電極層3および上部電極層7からそれぞれ電極を引き出して、1kHz、パルス幅50 μs の電界を発光輝度が飽和する強度で印加した。

10 【0205】 その結果、表1に示す比較サンプルNo. 18(96%アルミナセラミックス基板)および表1に示す本発明サンプルNo. 1~13をそれぞれ用いたEL素子サンプルでは、印加電圧140~150Vで良好なEL発光が観察され、飽和輝度は約7000cd/m²であった。

15 【0206】 一方、表1の比較サンプルNo. 15、No. 17を用いたEL素子サンプルでは、EL発光が開始する前の100~150Vの電圧印加時に、厚膜誘電体層41が絶縁破壊を生じ、輝度測定が不可能であった。これは、比較サンプルNo. 15、およびNo. 17の基板2が、表1に示すように含水率が高い(ポーラスである)ため、その上に形成した厚膜誘電体層41に厚み欠陥が発生し、低耐圧部が生じた結果と考えられる。

20 【0207】 また、表1の比較サンプルNo. 16の基板2を用いたEL素子は、印加電圧を200Vまで高めてもEL発光は認められなかった。これは、厚膜誘電体層41が基板2と反応することで低誘電率化し、発光層5に有効な電圧印加ができなかったためと考えられる。

25 【0208】 さらに、表1の比較サンプルNo. 14の基板2を用いたEL素子は、発光閾電圧が160~170Vと高く、さらに飽和輝度が約4000cd/m²と低く、さらに厚膜誘電体層41の焼成時に基板2に「そり」が発生するなど、ディスプレイを形成する上で品質上の問題が発生した。

【0209】 以上説明したように、本発明によれば、アルミナ基板等のセラミ

ックス基板やガラス基板などの従来基板では実現不可能であった大面積で表示品位が高いディスプレイを低コストで容易に製造することが可能となる。

クレーム：

1. アルカリ土類酸化物を含有しており、酸化ケイ素の含有割合が15
～50質量%であり、且つ、酸化ホウ素の含有割合が2質量%未満であるガラス
粉末と、金属及び／又は半金属の酸化物から成るフィラーと、を含有する成形体
5 の焼成により形成されており、該成形体における該ガラス粉末と該フィラーとの
合計量に対する該フィラーの含有割合が1.0～3.0体積%であり、25～70

0℃までの間の平均線膨張率が7～9.5ppm/℃であり、且つ、結晶相を含む焼結体から成る、フラットパネルディスプレイ基板。

2. 前記ガラス粉末は、アルカリ土類酸化物の含有割合が35～55質
10 量%のものである、請求の範囲第1項記載のフラットパネルディスプレイ用基板。

3. 前記ガラス粉末は、アルカリ金属酸化物の含有割合が1質量%以下
であり、且つ、リン酸化物の含有割合が1質量%以下のものである、請求の範囲
第1項記載のフラットパネルディスプレイ用基板。

4. 前記ガラス粉末は、
15 必須成分として、酸化ケイ素を25～50質量%の含有割合で含んでおり、酸
化アルミニウムを5～15質量%の含有割合で含んでおり、且つ、酸化チタン及
び／又は酸化ジルコニウムを5～30質量%の含有割合で含んでおり、

任意成分として、酸化バリウムを45質量%以下の含有割合で含んでおり、酸
化ストロンチウムを45質量%以下の含有割合で含んでおり、酸化カルシウムを
20 15質量%以下の含有割合で含んでおり、且つ、酸化マグネシウムを15質量%
以下の含有割合で含む、

ものである請求の範囲第1項記載のフラットパネルディスプレイ基板。

5. 前記フィラーが、アルミナ、フォスフェイト、およびジルコニア
のうち少なくともいずれか一種を含有するものである、請求の範囲第1項記載の
25 フラットパネルディスプレイ基板。

6. 当該フラットパネルディスプレイ基板は、薄膜EL素子又はプラズ

マディスプレイパネルに用いられるものである、請求の範囲第1項記載のフラットパネルディスプレイ基板。

7. 請求の範囲第1項に記載のフラットパネルディスプレイ用基板の一侧に、下部電極層、絶縁体層、発光層、および上部電極層が形成されて成る薄膜EL素子。

8. 前記絶縁体層が鉛および/またはビスマスを含有するものである、
請求の範囲第7項記載のフラットパネルディスプレイ基板。

要約書

- 本発明は、耐熱性が高く、熱膨張率が厚膜誘電体層に近似し、鉛を含有する厚膜誘電体層との高温での反応性が低く、かつ大面積化が可能なフラットパネルディスプレイ用基板を提供することを目的とする。本発明による基板は、ガラス粉末と、金属および／または半金属の酸化物からなるフィラーとを含有する成形体を焼成することにより得られるものであり、結晶相を有し、かつ25℃から700℃までの間の平均線膨張率が7～9.5ppm/℃である焼結体からなる。そのガラス粉末は、アルカリ土類酸化物を含有し、酸化ケイ素の含有量が15～50質量%、酸化ホウ素の含有量が2質量%未満のものである。また、成形体中において、ガラス粉末とフィラーとの合計量に対するフィラーの含有割合が10～30体積%とされている。